

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年3月11日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/020558 A1

(51) 国際特許分類: C10M 141/12, 163/00 //
(C10M 141/12, 129:10, 133:12, 139:00) (C10M 163/00,
129:10, 133:06, 133:12, 133:16, 139:00, 159:20), C10N
30:00, 30:04, 30:06, 30:08, 30:10, 40/25

(74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒
104-0031 東京都中央区京橋一丁目16番10号オー
クビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010862

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2003年8月27日 (27.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-246836 2002年8月27日 (27.08.2002) JP

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本石
油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP];
〒105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号
Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 八木下 和宏
(YAGISHITA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県
横浜市 中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内
Kanagawa (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 内燃機関用潤滑油組成物

(57) Abstract: A lubricating oil composition for an internal combustion engine, which comprises a base oil for a lubricating oil comprising a mineral oil and/or a synthetic oil, (A) 0.001 to 0.5 mass % of an ester of boric acid in terms of boron element and (B) 0.01 to 5 mass % of an ashless antioxidant, both percentages being relative to the total amount of the composition, wherein it contains substantially no metal salt of dithiophosphoric acid and has a sulfur content of 0.2 mass % or less. The lubricating oil composition is extremely excellent in the retention of the base number, the detergency at a high temperature, and the prevention of the cam lifter wear, and also contains substantially no phosphorus and/or sulfur containing anti-wear additive.

(57) 要約: 鉱油及び／または合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) ホウ酸エステルをホウ素元素換算量で0.001～0.5質量%及び(B) 無灰酸化防止剤を0.01～5質量%含有し、ジチオリン酸金属塩を実質的に含有せず、組成物の硫黄含有量を0.2質量%以下とすることにより、塩基価維持性、高温清浄性及び動弁系摩耗防止性に極めて優れ、リン及び／または硫黄含有摩耗防止剤を実質的に含有しない内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

WO 2004/020558 A1

明 細 書

内燃機関用潤滑油組成物

5 [技術分野]

本発明は内燃機関用潤滑油組成物に関し、詳しくはロングドレイン性、高温清浄性、動弁系摩耗防止性に優れる内燃機関用潤滑油組成物に関する。

[背景技術]

10 従来、潤滑油の寿命を延長するためには、

(i) 基油として、鉱油系基油の高度精製化を行う、及び／またはポリ- α -オレフィン、ポリオールエステル等の合成油を使用する、

(ii) 添加剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（以下においては「ZDTP」という。）等の過氧化物分解剤とフェノール系酸化防止剤等の連鎖停止剤とを併用する、

15 ことが一般に行われてきた。中でもZDTPは酸化防止剤兼摩耗防止剤として、現在の潤滑油、特に内燃機関用の潤滑油には不可欠な添加剤として使用されている。

しかし、ZDTP等の硫黄含有化合物は、酸化防止性能に優れるものの、それ自体が酸化あるいは熱分解する過程で放出される硫酸によって潤滑油の酸化劣化が加速されるため、このような潤滑油の寿命をさらに延長するには限界があることが明らかになってきた。特に金属系清浄剤や無灰分散剤等を含有する組成物においては、酸中
20 和特性の指標である全塩基価の消耗（劣化）が加速される傾向にあった。従って酸化安定性に極めて優れたロングドレイン型の潤滑油を得るためには、摩耗防止剤を中心とした抜本的な添加剤配合の見直しが必要となってきた。

一方で、近年の環境問題に対応して内燃機関に装着されている三元触媒や酸化触媒、
25 NO_x吸蔵還元触媒等の排ガス触媒、あるいはDPF（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）等の排ガス後処理装置への影響を極力緩和する必要に迫られ、低リン、低硫黄、あるいは低灰分の潤滑油も要望されている。

本出願人は、ZDTPを低減した、あるいは使用しない潤滑油として、特定のリン含有摩耗防止剤を配合した潤滑油組成物が、摩耗防止性を維持しながら、ロングドレ
30 イン性や高温清浄性、低摩擦性に極めて優れることを見出し、その成果について特許

出願している（例えば、特願2002-015351号、特願2001-315941号等）。しかしながら、ZDTP等の硫黄含有化合物を使用した場合と同等の動弁系の摩耗防止性能を維持するためには低リン化には限界があった。

- 5 一方、低リン油あるいは無リン油については従来から検討されているが、ZDTPの代わりにジチオカルバミン酸亜鉛等の硫黄含有摩耗防止剤を必須として、摩耗防止性を維持するものがほとんどである（例えば、特開昭62-253691号公報、特開平6-41568号公報、特開平1-500912号公報、特開昭63-304095号公報、特開昭63-304096号公報、特開昭62-243692号公報、特開昭62-501917号公報、特開2000-63862号公報等）。これらに
- 10 開示されるような硫黄含有化合物は、前述のとおりZDTPと同様に摩耗防止性及び酸化安定性のある程度は維持できるものの、ロングドレイン性や高温清浄性をさらに高めることは困難であり、従って、従来にない、低リン化、低硫黄化、あるいは実質的にリン及び硫黄を含有しないエンジン油の開発が望まれていた。

15 [発明の開示]

- 本発明は以上のような要請に鑑みなされたものであり、ジチオリン酸亜鉛を含有する潤滑油と同等の動弁系摩耗防止性能を有し、かつ、酸化安定性、塩基価維持性等のロングドレイン性、高温清浄性に極めて優れる内燃機関用潤滑油組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、実質的にリンを含有せず、低硫黄あるいは実質的に硫黄をも含有しないことにより、排ガス浄化処理装置、特に排ガス浄化触媒への影響が極力低減された内燃機関用潤滑油組成物を提供することを課題とする。
- 20

本発明者は、鋭意研究した結果、特定の潤滑油基油に、ホウ酸エステルと無灰酸化防止剤を含有し、かつジチオリン酸金属塩を含有しない組成物が上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 25 すなわち、本発明は、鉱油及び／または合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) ホウ酸エステルをホウ素元素換算量で0.001～0.5質量%及び(B) 無灰酸化防止剤を0.01～5質量%含有してなり、ジチオリン酸金属塩を実質的に含有せず、組成物の硫黄含有量が0.2質量%以下であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物である。

上記内燃機関用潤滑油組成物において、潤滑油基油の全芳香族含有量は10質量%以下、硫黄含有量が0.05質量%以下に調整されていることが好ましい。

また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、(C)金属系清浄剤を、組成物全量基準における金属元素換算量で、0.005～1質量%含有することが好ましい。

5 また、前記(C)成分の金属比は、3以下であることが好ましい。

さらに、前記(C)成分が、硫黄を含有しない金属系清浄剤であることが好ましい。

また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、(D)無灰分散剤を組成物全量基準における窒素元素換算量で、0.05～0.4質量%含有することが好ましい。

10 また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、実質的にリンを含有せず、かつ全硫黄含有量が0.05質量%以下であることが好ましい。

また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、硫黄分が50質量ppm以下の燃料を使用する内燃機関用であることが好ましい。

[発明を実施するための最良の形態]

15 以下に、本発明の内燃機関用潤滑油組成物について詳述する。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における潤滑油基油としては、特に制限はなく、通常の潤滑油に使用される鉱油系基油、合成系基油を使用できる。

20 鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、GTL WAX (ガストゥリキッドワックス)を異性化する手法で製造される基油等が例示できる。

25 合成系基油としては、具体的には、ポリブテンまたはその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- α -オレフィンまたはその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、及びジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；ネオペンチルグリコールエステル、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、及びペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル；アル

キルナフタレン、アルキルベンゼン、及び芳香族エステル等の芳香族系合成油またはこれらの混合物等が例示できる。

本発明の潤滑油基油として、上記鉱油系基油、上記合成系基油またはこれらの中から選ばれる2種以上の任意混合物等を使用することができる。例えば、1種以上の鉱油系基油、1種以上の合成系基油、1種以上の鉱油系基油と1種以上の合成系基油との混合油等を挙げることができる。

本発明の潤滑油基油は、その全芳香族含有量には特に制限はないが、10質量%以下となるように調整されることが好ましく、より好ましくは6質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下、特に好ましくは2質量%以下である。潤滑油基油の全芳香族含有量を10質量%以下とすることで、より酸化安定性に優れる内燃機関用潤滑油組成物を得ることができる。

なお、上記全芳香族含有量とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分 (aromatic fraction) 含有量を意味する。通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンの他、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、ベンゼン環が四環以上縮合した化合物、またはピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

また、潤滑油基油の硫黄分は、特に制限はないが、0.05質量%以下となるように調整されることが好ましく、0.01質量%以下であることがさらに好ましく、0.005質量%以下であることが特に好ましい。潤滑油基油の硫黄分を低減することで、よりロングドレイン性に優れ、排ガス浄化触媒への悪影響を極力回避可能な低硫黄の潤滑油組成物を得ることができる。

本発明において用いる潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、その100℃での動粘度は、 $20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下である。一方、その動粘度は、 $1 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、特に好ましくは $4 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上である。潤滑油基油の100℃での動粘度が $20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ を越える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が $1 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分である

ため潤滑性に劣り、また潤滑油基油の蒸発損失が大きくなるため、それぞれ好ましくない。

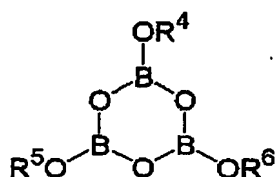
潤滑油基油の蒸発損失量としては、特に制限はないが、NOACK蒸発量で、20質量%以下であることが好ましく、16質量%以下であることがさらに好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。潤滑油基油のNOACK蒸発量が20質量%を超える場合、潤滑油の蒸発損失が大きだけでなく、組成物中の硫黄化合物や金属分が潤滑油基油とともに排ガス浄化装置へ堆積する恐れがあり、排ガス浄化性能への悪影響が懸念されるため好ましくない。なお、ここでいうNOACK蒸発量とは、CEC L-40-T-87に準拠して、潤滑油試料60gを250℃、常圧より20×9.80665Paの減圧下(20mmHg)にて1時間保持した後の蒸発量を測定したものである。

潤滑油基油の粘度指数は特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は、80以上であることが好ましく、更に好ましくは100以上であり、更に好ましくは120以上である。その粘度指数が80未満である場合、低温粘度特性が悪化するため好ましくない。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(A)成分は、ホウ酸エステルである。ホウ酸エステルは通常、軸受腐食防止剤として硫黄及び／またはリン含有化合物と併用されることが一般的(例えば特開昭63-304095号公報、特開昭63-304096号公報、特開2000-63865号公報、特開2000-63871号公報)であるが、最近になって、金属間摩擦係数を高める作用があることがわかってきた(特開2002-226882号公報)。

本発明におけるホウ酸エステルとしては、例えば下記一般式(1)あるいは一般式(2)で表わされる化合物及びこれらの誘導体等が挙げられる。





(2)

一般式 (1) 及び (2) において、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示し、これらは同一でも異なっても良い。

上記炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、及びオクタデシル基等の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基（これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基（アルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基等の炭素数 5 ～ 7 のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等炭素数 6 ～ 11 のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）；フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ～ 18 のアリール基；トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジブチルフェニル基、及びジオクチルフェニル基等の炭素数 7 ～ 26 のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニル

プロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）等を挙げることができる。

上記炭素数1～30の炭化水素基は、好ましくは、炭素数2～24の炭化水素基であることが好ましく、更に好ましくは、炭素数3～20の炭化水素基であり、更に具体的には、炭素数1～30のアルキル基または炭素数6～24のアリール基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数3～18、更に好ましくは炭素数4～12のアルキル基である。

一般式（1）で表わされるホウ酸エステルは、通常、上記炭素数1～30のアルコール3モルに対しオルトホウ酸（ H_3BO_3 ）1モルとを反応させることにより得られる。

一般式（2）で表わされるホウ酸エステルは、通常、上記炭素数1～30のアルコール1モルに対しオルトホウ酸（ H_3BO_3 ）1モルとを反応させることにより得られる。

これらの反応条件は特に制限はないが、通常100℃以上で行うことにより、生成する水分を同時に除去しうるので特に好ましい。

また、（A）成分の誘導体としては、例えば、特開2002-226882号公報に記載される有機ボレートのうち、リンや硫黄を含有しない化合物、例えば、有機ボレート・ポリアミン縮合物（上記ホウ酸エステルのポリアミン縮合物）、有機ボレート・ポリオール縮合物（上記ホウ酸エステルのポリオール縮合物）等が挙げられる。

（A）成分の好ましい例としては、具体的には、トリエチルボレート、トリーn-プロピルボレート、トリイソプロピルボレート、トリn-ブチルボレート、トリsec-ブチルボレート、トリtert-ブチルボレート、トリヘキシルボレート、トリオクチルボレート、トリデシルボレート、トリドデシルボレート、トリヘキサデシルボレート、トリオクタデシルボレート、トリフェニルボレート、トリベンジルボレート、トリフェネチルボレート、トリトリルボレート、トリエチルフェニルボレート、トリプロピルフェニルボレート、トリブチルフェニルボレート、及びトリノニルフェニルボレート等が挙げられる。これらの中でも、トリn-ブチルボレート、トリオクチルボレート、トリドデシルボレート等が特に好ましい。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物において (A) 成分の含有量の下限値は、摩耗防止性を発揮させるためには、組成物全量基準で、ホウ素元素換算量で、0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、特に好ましくは0.04質量%以上である。また、(A) 成分の含有量の上限值としては、通常、組成物全量基準で、
5 ホウ素元素換算量で0.5質量%以下であり、好ましくは0.2質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下である。(A) 成分の含有量が、上記上限値を超える場合は、含有量に見合うだけの摩耗防止効果が得にくいため好ましくない。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (B) 成分は、無灰酸化防止剤であり、フェノール系酸化防止剤やアミン系酸化防止剤等の潤滑油に一般的に使用されているものであれば使用可能である。
10

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス (2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-
15 -メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-イソブチリデンビス (4, 6-ジメチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-
20 ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4 (N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4, 4'-チオビス (2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-
25 チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル) スルフィド、ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) スルフィド、2, 2'-チオ-ジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ト

リデシルー 3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピ
オネート、ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル
-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクチル-3- (3, 5-ジ-tert-
5 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、オクタデシル-3- (3,
5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、オクチル-
3- (3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネ-
ト等の 3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル置換脂肪酸エ
ステル類等を好ましい例として挙げることができる。これらは二種以上を混合して使
用してもよい。これらの中でも硫黄を含有しないものが特に好ましい。

10 アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキル
フェニル- α -ナフチルアミン、及びジアルキルジフェニルアミン等を挙げることが
できる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。

上記フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤は組み合わせて配合しても良い。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物において (B) 成分を含有させる場合、その含有
15 量は、通常組成物全量基準で 5 質量%以下であり、好ましくは 3 質量%以下であり、
さらに好ましくは 2.5 質量%以下である。その含有量が 5 質量%を超える場合は、
配合量に見合った十分な酸化防止性が得られないため好ましくない。一方、含有量下
限値は十分な酸化防止性を得るため、組成物全量基準で 0.01 質量%以上であり、
好ましくは 0.1 質量%、特に好ましくは 0.5 質量%以上である。

20 本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、ジチオリン酸金属塩を実質的に含有しない。
ジチオリン酸金属塩としては、ジチオリン酸亜鉛を始めとして、ジチオリン酸と各種
金属、例えば、第 I 族金属、第 II 族金属、アルミニウム、鉛、スズ、マンガン、コ
バルト、ニッケル、銅との塩が挙げられる。なお、ここでいうジチオリン酸金属塩を
実質的に含有しないとは、これらを単独で使用した場合に、(A) 成分を組成物全量
25 基準における、ホウ素元素換算量で、0.05 質量%含有させた組成物と比べ動弁系
の摩耗防止性能を十分に発揮できない量、かつ本発明の効果を著しく阻害しない量、
例えば、組成物全量基準で、リン元素換算量で 0.04 質量%以下、好ましくは 0.
01 質量%以下、特に好ましくは 0.001 質量%以下であることを意味するが、本
質的には、これらを意図的に全く含有させないことである。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、上記構成とすることで、動弁系の摩耗防止性能に優れ、酸化安定性に極めて優れた組成物とすることができるが、さらに（C）金属系清浄剤、（D）無灰分散剤を含有させることで、酸化安定性をより高め、塩基価維持性、高温清浄性にも極めて優れた組成物を得ることができる。

- 5 本発明の内燃機関用潤滑油組成物における（C）成分としては、潤滑油の金属系清浄剤として用いられる任意の化合物が使用可能であるが、具体的には例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属またはアルカリ土類金属フェネート、アルカリ金属またはアルカリ土類金属サリシレート、アルカリ金属またはアルカリ土類金属カルボキシレートの中から選ばれる1種または2種以上の金属
- 10 系清浄剤等が挙げられる。中でも、硫黄を含有しないアルカリ金属またはアルカリ土類金属フェネート、アルカリ金属またはアルカリ土類金属サリシレート、あるいはアルカリ金属またはアルカリ土類金属カルボキシレートを必須成分として使用することが好ましく、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属サリシレートを使用することが酸化安定性、塩基価維持性及び高温清浄性に優れた低硫黄、あるいは実質的に硫
- 15 黄を含有しない潤滑油組成物が得られる点で特に好ましい。

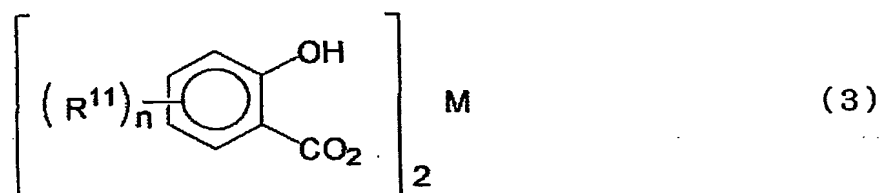
- アルカリ金属またはアルカリ土類金属スルホネートとは、分子量1300～1500、好ましくは400～700のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／またはカルシウム塩であり、カルシウム塩が好ましく用い
- 20 れる。

- 上記アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。ここでいう石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル（流動パラフィン）製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸等が用いられる。また合成スル
- 25 ン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレン等のアルキルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。また、こ

れらアルキル芳香族化合物をスルホン化する際のスルホン化剤としては、通常発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属フェネートとしては、炭素数4～30、好ましくは6～18の直鎖または分枝アルキル基（これらは1級でも2級でも3級でも良い。）を有するアルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／またはカルシウム塩が挙げられる。中でも硫黄を含有しないアルカリ金属またはアルカリ土類金属フェネートが特に好ましい。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属サリシレートとしては、炭素数1～40の炭化水素基を1つまたは2つ有するサリチル酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／またはカルシウム塩が挙げられる。例えば下記の一般式（3）で表されるものを挙げることができる。



一般式（3）中、R¹¹は、炭素数1～40、好ましくは1～30の炭化水素基を示し、好ましくは、アルキル基であり、Mは、アルカリ土類金属を示し、好ましくはカルシウムまたはマグネシウムであり、カルシウムが特に好ましく、nは、1または2である。

上記R¹¹としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖でも分枝でもよく、これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基または3級アルキル基でもよい。

- また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属またはアルカリ土類金属フェネート、アルカリ金属またはアルカリ土類金属サリシレート等としては、上記のアルキル芳香族スルホン酸、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニツヒ反応物、アリキルサリチル酸等を
- 5 直接、マグネシウム及び／またはカルシウムのアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカリ土類金属塩基と反応させたり、またはナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としたり、さらにアルカリ土類金属塩と置換させること等により得られる中性塩だけでなく、当該中性塩と過剰のアルカリ土類金属またはアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属またはアルカリ土類金属塩基を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭酸ガスまたはホウ酸若しくはホウ酸塩の存在下で当該中性塩をアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得られる過塩基性塩も含まれる。

本発明でいう金属系清浄剤としては、上記の中性塩、塩基性塩、過塩基性塩及びこれらの混合物等を用いることができる。

- 15 金属系清浄剤は、通常、軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また入手可能であるが、一般的に、その金属含有量が1.0～20質量%、好ましくは2.0～16質量%のものを用いるのが望ましい。

- 本発明において、(C)成分の全塩基価は、通常0～500mg KOH/g、好ましくは20～450mg KOH/gであり、これらの中から選ばれる1種または2種
- 20 以上併用することができる。なお、ここでいう全塩基価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」の7.に準拠して測定される電位差滴定法(塩基価・過塩素酸法)による全塩基価を意味する。

- また、本発明の(C)成分としては、その金属比に特に制限はなく、通常20以下のものを1種または2種以上混合して使用できるが、好ましくは、金属比が3以下、
- 25 より好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.2以下の金属系清浄剤を必須成分とすることが、酸化安定性や塩基価維持性及び高温清浄性等により優れるため特に好ましい。なお、ここでいう金属比とは、金属系清浄剤における金属元素の価数×金属元素含有量(mol%) / せっけん基含有量(mol%) で表され、金属元素とはカルシウム、マグネシウム等、せっけん基とはスルホン酸基、サリチル酸基等を意味する。

本発明において、(C)成分の含有量は、通常金属元素換算量で1質量%以下であり、0.5質量%以下であることが好ましく、0.4質量%以下であることがさらに好ましく、さらに組成物の硫酸灰分を1.0質量%以下に低減するためには、0.3質量%以下とするのが好ましい。また、(C)成分の含有量は、0.005質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上であり、酸化安定性や塩基価維持性、高温清浄性をより高めるためには、より好ましくは0.05質量%以上であり、特に0.2質量%以上とすることでより長期間塩基価及び高温清浄性を維持できる組成物を得ることができるため、特に好ましい。なお、ここでいう硫酸灰分とは、J I S K 2 2 7 2の5.「硫酸灰分試験方法」に規定される方法により測定される値を示し、主として金属含有添加剤に起因するものである。

(D)無灰分散剤としては、潤滑油に用いられる任意の無灰分散剤を用いることができるが、例えば、炭素数40～400の直鎖若しくは分枝状のアルキル基またはアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物またはその誘導体、あるいはアルケニルコハク酸イミドの変性品等が挙げられる。これらの中から任意に選ばれる1種類あるいは2種類以上を配合することができる。

このアルキル基またはアルケニル基の炭素数は40～400、好ましくは60～350である。アルキル基またはアルケニル基の炭素数が40未満の場合は化合物の潤滑油基油に対する溶解性が低下し、一方、アルキル基またはアルケニル基の炭素数が400を越える場合は、内燃機関用潤滑油組成物の低温流動性が悪化するため、それぞれ好ましくない。このアルキル基またはアルケニル基は、直鎖状でも分枝状でもよいが、好ましいものとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーやエチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基等が挙げられる。

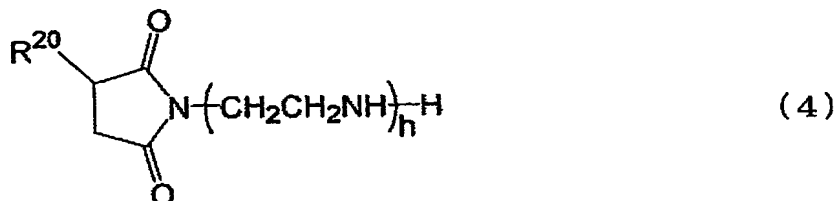
(D)成分の具体例としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。これらの中から選ばれる1種または2種以上の化合物を用いることができる。

(D-1)炭素数40～400のアルキル基またはアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体

(D-2)炭素数40～400のアルキル基またはアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するベンジルアミン、あるいはその誘導体

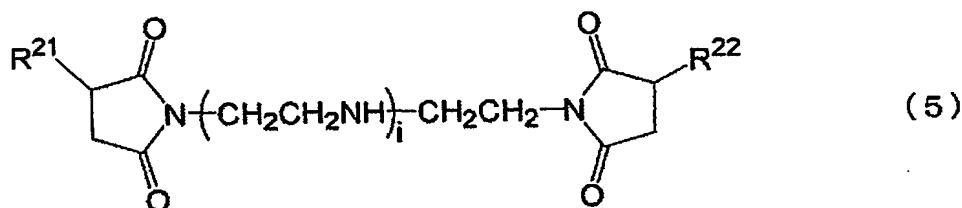
(D-3) 炭素数40～400のアルキル基またはアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するポリアミン、あるいはその誘導体

上記(D-1) コハク酸イミドとしては、より具体的には、下記の一般式(4)及び一般式(5)で示される化合物等が例示できる。



5

一般式(4)において、 R^{20} は、炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基またはアルケニル基を示し、 h は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。



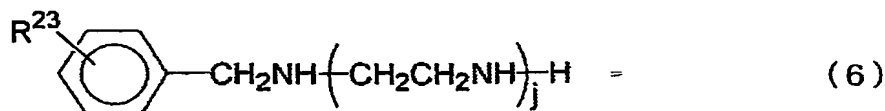
10 一般式(5)において、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ個別に炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基またはアルケニル基を示し、ポリブテニル基であることが好ましい。 i は0～4、好ましくは1～3の整数を示す。

15 なお、コハク酸イミドには、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した一般式(4)で表される、いわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した一般式(5)で表される、いわゆるビスタイプのコハク酸イミドとが含まれるが、本発明の組成物には、それらのいずれでも、あるいはこれらの混合物が含まれていても良い。

20 これらのコハク酸イミドの製法としては、例えば炭素数40～400のアルキル基またはアルケニル基を有する化合物、例えば数平均分子量700～3500、好ましくは900～2500のポリ(イソ)ブテンを無水マレイン酸と100～200℃で反応させて得たポリブテニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得ることができる。ポリアミンとしては、具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレ

ンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミン等が例示できる。

上記 (D-2) ベンジルアミンとしては、より具体的には、下記の一般式 (6) で表される化合物等が例示できる。

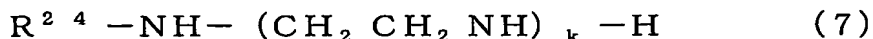


5

一般式 (6) において、 R^{23} は、炭素数 40~400、好ましくは 60~350 のアルキル基またはアルケニル基を示し、 j は 1~5、好ましくは 2~4 の整数を示す。

このベンジルアミンの製法としては、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、及びエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドとポリアミン（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミン等）をマンニッヒ反応により反応させることにより得ることができる。

15 上記 (D-3) ポリアミンとしては、より具体的には、下記の一般式 (7) で表される化合物等が例示できる。



20 一般式 (7) において、 R^{24} は、炭素数 40~400、好ましくは 60~350 のアルキル基またはアルケニル基を示し、 k は 1~5、好ましくは 2~4 の整数を示す。

このポリアミンの製法としては、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、及びエチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、これにポリアミン（例えば、アンモニアやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミン等）を反応させることにより得ることができる。

25

また、(D) 成分の 1 例として挙げた含窒素化合物の誘導体としては、例えば、前述の含窒素化合物に炭素数 1~30 のモノカルボン酸（脂肪酸等）やシュウ酸、フタ

ル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンカーボネート等を作用させて、残存するアミノ基及び／またはイミノ基の一部または全部を中和したり、アミド化した、いわゆる酸変性化合物；前述の含窒素化合物にホウ酸を作用させて、残存するアミノ基及び／またはイミノ基の一部または全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性化合物；前述の含窒素化合物にリン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／またはイミノ基の一部または全部を中和したり、アミド化した、いわゆるリン酸変性化合物；前述の含窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物；及び前述の含窒素化合物に酸変性、ホウ素変性、リン酸変性、硫黄変性から選ばれた2種以上の変性を組み合わせた変性化合物；等が挙げられる。これらの誘導体の中でもポリブテニルコハク酸イミドのホウ酸変性化合物は耐熱性、酸化防止性及び摩耗防止性に優れ、本発明の内燃機関用潤滑油組成物においても塩基価維持性、高温清浄性及び摩耗防止性をより高めるために有効である。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物において（D）成分を含有させる場合、その含有量は、通常組成物全量基準における、窒素元素換算量で、0.01質量%以上であり、好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.07質量%以上であり、0.4質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、特に好ましくは0.16質量%以下である。（D）成分の含有量が窒素元素換算量で、0.01質量%未満の場合は、高温清浄性をさらに向上させる効果が少なく、一方、0.4質量%を越える場合は、内燃機関用潤滑油組成物の低温流動性が大幅に悪化するため、それぞれ好ましくない。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、その性能をさらに向上させるために、その目的に応じて潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば、（A）成分以外の摩耗防止剤、摩擦調整剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、及び着色剤等の添加剤等を挙げることができる。

（A）成分以外の摩耗防止剤としては、ジチオカルバミン酸亜鉛、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類、硫化エステル類、チオカーボネート類、チオカーバメート類等の硫黄含有摩耗防止剤；亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、ホスホン酸エステル類及びこれらのアミン塩または金属塩等のリン含有摩耗防止剤；チオ亜

リン酸エステル類、チオリン酸エステル類、チオホスホン酸エステル類及びこれらのアミン塩または金属塩等の硫黄及びリン含有摩耗防止剤が挙げられる。これらのうち、硫黄を含有する摩耗防止剤は、潤滑油基油やその他の硫黄含有添加剤との調整により、組成物の硫黄分が0.2質量%を越えない限り含有させても良いが、含有させないことがより好ましい。また、これらのうち、リンを含有する摩耗防止剤は、リン元素換算量で、排ガス浄化触媒へのリン被毒が著しく悪化しない範囲、例えば、0.04質量%以下、好ましくは0.01質量%以下で含有させることができるが、含有させないことがより好ましい。

摩擦調整剤としては、潤滑油用の摩擦調整剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であり、例えば、ジチオカルバミン酸モリブデン、モリブデンアミン錯体、モリブデン-コハク酸イミド錯体等のモリブデン系摩擦調整剤；及び炭素数6～30のアルキル基またはアルケニル基、特に炭素数6～30の直鎖アルキル基または直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族エーテル等の無灰摩擦調整剤等が挙げられ、通常0.1～5質量%の範囲で含有させることが可能であるが、ジチオカルバミン酸モリブデンを含有させる場合、組成物の硫黄分が0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%、特に好ましくは0.05質量%以下となるように基油及び他の添加剤も併せて配合量を調整することが好ましい。これらの中では、硫黄あるいは金属を含有しない点で、無灰摩擦調整剤を使用することが特に好ましい。

粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種または2種以上のモノマーの重合体または共重合体若しくはその水添物などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、またはさらに窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤、非分散型または分散型エチレン- α -オレフィン共重合体（ α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる）若しくはその水素化物、ポリイソブチレンまたはその水添物、スチレン-ジエン共重合体の水素化物、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体、及びポリアルキルスチレン等が挙げられる。

これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型が

リメタクリレートの場合では、通常5,000~1,000,000、好ましくは100,000~900,000のものが、ポリイソブチレンまたはその水素化物の場合は通常800~5,000、好ましくは1,000~4,000のものが、エチレン- α -オレフィン共重合体またはその水素化物の場合は通常800~500,000、好ましくは3,000~200,000のものが用いられる。

また、これらの粘度指数向上剤の中でもエチレン- α -オレフィン共重合体またはその水素化物を用いた場合には、特にせん断安定性に優れた組成物を得ることができる。上記粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させることができる。粘度指数向上剤の含有量は、通常組成物基準で0.1~20質量%とすることが好ましい。

腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、及びイミダゾール系化合物等が挙げられる。

防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、及び多価アルコールエステル等が挙げられる。

抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、及びポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、1,3,4-チアジアゾールポリスルフィド、1,3,4-チアジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、及び β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等が挙げられる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコール、及びフルオロアルキルエーテル等が挙げられる。

これらの添加剤を本発明の内燃機関用潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤ではそれぞれ0.005~5質量%、金属不活性化剤では0.005~1質量%、消泡剤では0.0005~1質量%の範囲とすることが好ましい。

なお、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、前記のようなジチオリン酸金属塩を実質的に含有しない、硫黄分が0.2質量%以下の低硫黄の内燃機関用潤滑油組成物であり、リン含有摩耗防止剤を一切使用しないことで、実質的にリンを含有しない組成物とすることもできる。また、潤滑油基油や各種添加剤の選択によって、組成物の全硫黄含有量が好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.05質量%以下、特に好ましくは0.01質量%以下の低硫黄の内燃機関用潤滑油組成物とすることも可能である。特に潤滑油基油や各種添加剤に含まれる希釈剤としての鉱油溜分に含まれる硫黄分に留意すれば、0.001質量%以下あるいは実質的に硫黄を含有しない内燃機関用潤滑油組成物を得ることも可能である。

- 10 また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、摩耗防止剤が金属を含有しないものであり、金属含有摩耗防止剤、例えばZ D T Pを使用した場合と比べ、組成物の金属に起因する硫酸灰分（金属に該当しないホウ素含まない。）を低減することができる。そして、その他の金属を含有する添加剤等の選択によって、組成物の金属に起因する硫酸灰分を好ましくは1.0質量%以下、さらに好ましくは0.8質量%以下、さら
- 15 には、0.7質量%以下とすることが可能であり、D P F 装着ディーゼル車用の内燃機関用潤滑油としても好適である。

本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、上記の構成とすることで、酸化安定性、塩基価維持性、高温清浄性及び動弁系の摩耗防止性に優れる内燃機関用潤滑油組成物であり、二輪車、四輪車、発電用、船用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン等の内燃機関用潤滑油として好ましく使用することができるが、究極的には、実質的に無リン、無硫黄であり、金属起因の硫酸灰分を0.7質量%以下とすることで、排ガス後処理装置を装着した内燃機関に特に好適に使用することができるものである。

- 25 また、低硫黄燃料、例えば、硫黄分が50質量ppm以下、さらに好ましくは30質量ppm以下、特に好ましくは10質量ppm以下のガソリン、軽油、灯油、L P G、天然ガス、あるいは硫黄分を実質的に含有しない燃料（水素、ジメチルエーテル、アルコール、G T L（ガストゥリキッド）燃料等）を用いる内燃機関用潤滑油、特にガソリンエンジン用やガスエンジン用潤滑油として特に好ましく使用することができる。

また、本発明の上記のような性能のいずれかが要求されるような潤滑油、自動または手動変速機等の駆動系用潤滑油、グリース、湿式ブレーキ油、油圧作動油、タービン油、圧縮機油、軸受油、冷凍機油等の潤滑油としても好適に使用することができる。

5 〔実施例〕

以下に本発明の内容を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

 (A) 基本性能の比較

 < 1. 評価試験方法 >

- 10 表 1 に示されるように本発明の内燃機関用潤滑油組成物（実施例 1）、比較用の内燃機関用潤滑油組成物（比較例 1）をそれぞれ調製した。

表 1

		実施例 1		比較例 1	
		質量%	残部	質量%	残部
配合	潤滑油基油 * 1)				
	(A)ホウ酸エステル * 2)	質量%	1	質量%	—
	ホウ酸元素換算量	質量%	(0.05)	質量%	—
	(B)無灰酸化防止剤 * 3)	質量%	1	質量%	1
	(C)金属系清浄剤 * 4)	質量%	3.3	質量%	3.3
	金属元素換算量	質量%	(0.2)	質量%	(0.2)
	(D)無灰分散剤 * 5)	質量%	5	質量%	5
	窒素元素換算量	質量%	(0.075)	質量%	(0.075)
	ジチオリン酸金属塩 * 6)	質量%	—	質量%	1.25
	リン元素換算量	質量%	—	質量%	(0.09)
成分	硫黄元素換算量	質量%	—	質量%	(0.2)
	粘度指数向上剤 * 7)	質量%	4	質量%	4
	抗乳化剤 * 8)	質量%	0.01	質量%	0.01
	組成物のリン含有量	質量%	0.000	質量%	0.09
	組成物の全硫黄含有量	質量%	<0.01	質量%	0.2
	金属起因の硫酸灰分	質量%	0.67	質量%	0.83
	ホットチューブ試験(最良:10)	300°C	10		6
		310°C	9		4
		320°C	7		0
	ISOT試験後の塩基価残存率(HCl法)	48h	74	%	46
性能試験	温度:165.5°C	96h	64	%	34
	NOx吸収試験後の塩基価残存率(HCl法)	10h	64	%	53
	温度:150°C	20h	39	%	18
	動弁系摩耗試験(JASO M328-95)				
	ロッカーアームパッドスカッフイング面積	%	5.1		15.8
	ロッカーアーム摩耗	μm	1.6		1.4
	カム摩耗	μm	2.1		5.3
	* 1)水素化精製鉱油、全芳香族含有量:5.0質量%、硫黄含有量:0.001質量%、100°C動粘度:5.6mm ² /s、粘度指数:125、NOACK蒸発量:8質量%				
	* 2)トリブチルホレート、ホウ素含有量:4.8質量%				
	* 3)オクテチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート及びアルキルジフェニルアミン(アルキル基:C4及びC8)との混合物(質量比1:1)				
	* 4)カルシウムサリシレート、金属比:2.7、カルシウム含有量:8.0質量%、硫酸灰分:20.4質量%				
	* 5)ポリブチルニコハク酸イミド(ビスタイブ)、ポリブチニル基の数平均分子量:1300、窒素含有量:1.5質量%				
	* 6)ジアルキルジチオリン酸亜鉛、リン含有量:7.2質量%、硫黄含有量:15.2質量%、亜鉛含有量:7.8質量%、アルキル基:1,3-ジメチルブチル基、硫酸灰分:11.7質量%				
	* 7)OCP 平均分子量15万				
	* 8)ポリアルキレングリコール系				

なお、各組成物の配合に使用した成分の概要は以下のとおりであった。

(基油)

水素化精製された鉱油を使用した。該鉱油の全芳香族含有量は5.0質量%、硫黄含有量は0.001質量%であった。また、100℃における動粘度5.6 mm² / s、

5 粘度指数は125、NOACK蒸発量は8質量%である。

((A) ホウ酸エステル)

実施例1の組成物にトリブチルボレートを使用した。ホウ素含有量は、4.8質量%である。

((B) 無灰酸化防止剤)

10 オクチルー3-(3,5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートとアルキルジフェニルアミン(アルキル基:C4およびC8)とを質量比1:1の割合で混合して使用した。

(ジチオリン酸金属塩)

ジアルキルジチオリン酸亜鉛を使用した。リン含有量7.2質量%、硫黄含有量15.

15 2質量%、亜鉛含有量7.8質量%のものを使用した。アルキル基は1,3-ジメチルブチル基であり、硫酸灰分11.7質量%である。

((C) 金属系清浄剤)

カルシウムサリシレート(硫黄を含有しない。)を使用した。金属比2.7、カルシウム含有量6.0質量%、硫酸灰分20.4質量%である。

20 ((D) 無灰分散剤)

ポリブテニルコハク酸イミド(ビスタイプ)を使用した。ポリブテニル基の数平均分子量1300、窒素含有量1.5質量%である。

(粘度指数向上剤及び抗乳化剤)

25 粘度指数向上剤としてオレフィン(コポリマー)共重合体(OCF)、抗乳化剤としてポリアルキレングリコール系のものを使用した。

得られた各組成物に対して下記の試験により性能評価を行った。

(1) ホットチューブ試験でみた高温清浄性

JPI-5S-5599に準拠し、ホットチューブ試験を行った。評点は無色透明(汚れなし)を10点、黒色不透明を0点とし、この間をあらかじめ1刻みで作成した標

準チューブを参照して評価した。その評価結果を表1に示す。なお、290℃において当該評点が6以上であれば、通常のカソリンエンジン用、ディーゼルエンジン用の潤滑油として清浄性に優れたものであるが、ガソリンエンジン用の潤滑油としては、本試験において300℃以上においても優れた清浄性、例えば、300℃で評点「8」以上、310℃で評点「5」以上、320℃で評点「2」以上を示すことが好ましい。

(2) I S O T (内燃機関用潤滑油酸化安定度; インディアナスターリング酸化試験) による全塩基価の経時変化

J I S K 2514「潤滑油—酸化安定度試験方法」の4. に準拠するI S O T試験(温度: 165. 5℃、空気吹き込み量: 10 L/Hr、触媒: 銅; 鉄) にて試験油を強制劣化させたときの全塩基価(塩酸法) の残存率の経時変化を測定した。その評価結果を表1に示す。試験時間に対する全塩基価残存率が高いほど塩基価維持性能が高く、より長時間使用できるロングドレイン油であることを示す。

(3) N O x 吸収試験による全塩基価の経時変化

日本トライボロジー会議予稿集1992、10、465に準拠した条件(150℃、N O x : 1198 p p m) にて試験油にN O x ガスを吹き込み、強制劣化させたときの全塩基価(塩酸法) の経時変化を測定した。その評価結果を表1に示す。試験時間に対する全塩基価残存率が高いほど内燃機関で使用されるようなN O x 存在下においても塩基価維持性能が高く、より長時間使用できるロングドレイン油であることを示す。

(4) 動弁系摩耗試験

J A S O (日本自動車技術者協会規格) M 328-95に準拠した動弁摩耗試験を行い、100時間経過後のロッカーアームパッドスカップ面積(%)、ロッカーアーム摩耗量(μ m)、カム摩耗量(μ m) を測定した。それぞれ10以下の数値であれば、動弁系の摩耗防止性に極めて優れた組成物であることを示す。なお、本試験には、硫黄分が10質量p p m以下のガソリンを燃料として用いた。

< 2. 評価試験結果 >

表1に示すように、本発明の内燃機関用潤滑油組成物(実施例1)は、従来の酸化安定性、塩基価維持性、高温清浄性及び摩耗防止性に優れるロングドレイン油として一般的なジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する内燃機関用潤滑油組成物(比較例1)

に比べ、極めて優れた酸化安定性、高温下及びNO_x存在下における塩基価維持性、高温清浄性を示し、動弁系の摩耗防止性についても全く遜色のない性能を有していることがわかる。

(B) 動弁系摩耗試験の前後における性状変化

- 5 上記実施例A(4)の、硫黄分10質量ppm以下のガソリンを使用した動弁試験前後の試験油について、実施例1と比較例1との組成物の全酸価上昇率、粘度上昇率、及び全塩基価残存率について測定して比較した。その結果、実施例1の組成物は、比較例1の組成物と比べ、全酸価上昇率、粘度上昇率は低く抑えられ、全塩基価残存率は高いことが確認された。

10 (C) 金属系清浄剤の金属比等が組成物性能に与える影響

- 実施例1及び比較例1におけるカルシウムサリシレートと金属比を変化させ、また、カルシウムサリシレートに変えてカルシウムスルホネートを使用して、上記ホットチューブ試験、ISOT試験、NO_x吸収試験を行い、酸化安定性、塩基価維持性、及び高温清浄性を評価した。なお、組成物における金属系清浄剤の含有量は、金属元素
15 換算量で同一となるように調製した。

- (1) 実施例1の組成物における金属比2.7のカルシウムサリシレートに代えて、金属比が3以上、具体的には、4.3のカルシウムサリシレートを使用した組成物C1を調製した。また、比較例1の組成物における金属比2.7のカルシウムサリシレートに代えて、金属比4.3のカルシウムサリシレートを使用した組成物C2を調製
20 した。組成物C1は、組成物C2と比較し優れた酸化安定性、塩基価維持性、高温清浄性を示した。しかし、実施例1の組成物の方が、組成物C1よりさらに優れた性能を示した。

- (2) 一方、実施例1の組成物における金属比2.7のカルシウムサリシレートに代えて、金属比が1.5以下、具体的には金属比1のカルシウムサリシレート、ある
25 いは金属比1.5以下のサリシレートと2.7のサリシレートを併用して金属比1.8~2.3、具体的には2.1としたカルシウムサリシレートを使用した組成物C3及びC4を調製した。組成物C3及びC4の場合、実施例1の組成物より優れた酸化安定性、塩基価維持性、高温清浄性を示した。

(3) 実施例1の組成物に配合した金属比2.7のカルシウムサリシレートに代えて、金属比10のカルシウムスルホネート（硫黄を含有する金属系清浄剤）を使用した組成物C5を調製した。また、比較例1の組成物に配合した金属比2.7のカルシウムサリシレートに代えて、金属比10のカルシウムスルホネート（硫黄を含有する金属系清浄剤）を使用した組成物C6を調製した。組成物C5の場合、組成物C6より優れた酸化安定性、塩基価維持性、高温清浄性を示したが、実施例1の組成物に比べると、塩基価残存率は劣る結果であった。しかしながら、金属比1.5以下、例えば金属比1のカルシウムサリシレートを必須成分とし、金属比10のカルシウムスルホネートを併用して調製した組成物C7の場合、組成物C5に比べ、塩基価維持性、特にNO_x存在下における塩基価維持性が極めて向上することが認められた。

[産業上の利用可能性]

本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、実質的にリンを含有せず、低硫黄でありながら、動弁系の摩耗防止性能、酸化安定性、高温清浄性、塩基価維持性に優れた性能を発揮できるので、二輪車、四輪車、発電用、船用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン等の内燃機関用潤滑油として好ましく使用することができ、特に排ガス後処理装置を装着した内燃機関に好適に使用することができる。

また、低硫黄燃料、例えば、硫黄分が50質量ppm以下のガソリン、軽油、灯油、LPG、天然ガス、あるいは硫黄分を実質的に含有しない燃料（水素、ジメチルエーテル、アルコール、GTL（ガストゥリキッド）燃料等）を用いる内燃機関用潤滑油、特にガソリンエンジン用やガスエンジン用潤滑油として好ましく使用することができる。

また、内燃機関用潤滑油としてだけでなく、このような性能のいずれかが要求される潤滑油、例えば、自動または手動変速機等の駆動系用潤滑油、グリース、湿式ブレーキ油、油圧作動油、タービン油、圧縮機油、軸受油、冷凍機油等の潤滑油としても好適に使用することができる。

請求の範囲

1. 鉱油及び／または合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) ホウ酸エステルをホウ素元素換算量で0.001～0.5質量%及び(B) 無灰酸化防止
5 剤を0.01～5質量%含有してなり、ジチオリン酸金属塩を実質的に含有せず、組成物の硫黄含有量が0.2質量%以下であることを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。
2. 前記潤滑油基油の全芳香族含有量が10質量%以下、硫黄含有量が0.05質量%以下に調整されてなることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- 10 3. (C) 金属系清浄剤を、組成物全量基準における金属元素換算量で、0.005～1質量%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
4. 前記(C)成分の金属比が3以下であることを特徴とする請求項3に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- 15 5. 前記(C)成分が、硫黄を含有しない金属系清浄剤であることを特徴とする請求項3または4に記載の内燃機関用潤滑油組成物。
6. (D) 無灰分散剤を組成物全量基準における窒素元素換算量で、0.05～0.4質量%含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。
- 20 7. 実質的にリンを含有せず、かつ全硫黄含有量が0.05質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。
8. 硫黄分が50質量ppm以下の燃料を使用する内燃機関用であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の内燃機関用潤滑油組成物。
9. 鉱油及び／または合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) ホウ酸エステルをホウ素元素換算量で0.001～0.5質量%及び(B) 無灰酸化防止
25 剤を0.01～5質量%含有してなり、ジチオリン酸金属塩を実質的に含有せず、組成物の硫黄含有量が0.2質量%以下である潤滑油組成物を用いることを特徴とする内燃機関の動弁機構の潤滑方法。

10. 鉱油及び／または合成油からなる潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) ホウ酸エステルをホウ素元素換算量で0.001～0.5質量%及び(B) 無灰酸化防止剤を0.01～5質量%含有してなり、ジチオリン酸金属塩を実質的に含有せず、組成物の硫黄含有量を0.2質量%以下とすることを特徴とする、内燃機関用潤滑油
- 5 組成物のロングドレイン化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M141/12, 163/00// (C10M141/12, 129:10, 133:12, 139:00)
(C10M163/00, 129:10, 133:06, 133:12, 133:16, 139:00,
159:20) C10N30:00, 30:04, 30:06, 30:08, 30:10, 40:25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M141/12, 129/10-129/14, 133/04-133/16, 139/00, 159/20-
159/24, 163/00, C10N30:00, 30:04-30:10, 40:25-40:28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 89844 A1 (ETHYL CORP.), 28 September, 1983 (28.09.83), & DE 3361381 T2 & JP 58-213082 A	1-10
X	EP 737735 A2 (TONEN CORP.), 16 October, 1996 (16.10.96), & AU 9650627 A & CA 2173895 A1 & JP 8-283762 A	1-10
X	WO 84/01169 A1 (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA), 29 March, 1984 (29.03.84), & EP 120036 A1 & EP 241949 A2 & JP 59-501788 A & US 4490265 A & US 4511516 A & US 4533480 A & US 4557843 A & US 4629579 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 November, 2003 (21.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10862

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 37-4423 B1 (Shell Internationale Research Maatschappij N.V.), 13 June, 1962 (13.06.62), (Family: none)	1-10
P, X	EP 1310548 A1 (INFINEUM INTERNATIONAL LTD.), 14 May, 2003 (14.05.03), & CA 2411463 A1 & EP 1310549 A1 & EP 1329496 A1 & CN 1417310 A & JP 2003-155495 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 141/12, 163/00// (C10M 141/12, 129:10, 133:12, 139:00) (C10M 163/00, 129:10, 133:06, 133:12, 133:16, 139:00, 159:20)
C10N 30:00, 30:04, 30:06, 30:08, 30:10, 40:25

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 141/12, 129/10-129/14, 133/04-133/16, 139/00, 159/20-159/24, 163/00
C10N 30:00, 30:04-30:10, 40:25-40:28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 89844 A1 (ETHYL CORPORATION), 1983.09.28 & DE 3361381 T2 & JP 58-213082 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.11.03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 737735 A2 (TONEN CORPORATION) , 1996. 10. 16 &AU 9650627 A &CA 2173895 A1 &JP 8-283762 A	1-10
X	WO 84/01169 A1 (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA) , 1984. 03. 29 &EP 120036 A1 &EP 241949 A2 &JP 59-501788 A &US 4490265 A &US 4511516 A &US 4533480 A &US 4557843 A &US 4629579 A	1-10
X	JP 37-4423 B1 (シェル インターナショナル リサーチ マーチャッピイ エヌ ウイ) , 1962. 06. 13 (ファミリーなし)	1-10
P, X	EP 1310548 A1 (INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED), 2003. 05. 14 &CA 2411463 A1 &EP 1310549 A1 &EP 1329496 A1 &CN 1417310 A &JP 2003-155495 A	1-10